

粘土礦物に関する研究 (I)

ハロイサイト (メタハロイサイト) に於けるイオン交換と其の對稱性保持

田久保實太郎・上田健夫

Studies on the Clay Minerals (I)

Ion-exchange in Halloysite (Metahalloysite) and its Persistence of Symmetry.

by Jitsutarô TAKUBO, Tateo UEDA.

1 序 言

ハロイサイト (メタハロイサイト, 以下同じ) のX線粉末寫眞に於いては, 廻折環の強度が産地を異にする事によつて相違する事がある。この事は既に, G. Nagelschmidt (1934), A. F. Hallimond (1939), 須藤俊男博士 (1946) 等によつて觀察せられてゐる。G. Nagelschmidt は, この原因は, ハロイサイトが他のカオリン族礦物に比較して粒子がこまかいためであらうと考え, カオリナイトに就き, 遠心分離法によつて $50\text{m}\mu$ 以下の半徑のものを得, 更にこれから超濾過法によつて得た極めて小さい粒子から成る試料についてX線粉末寫眞を撮つた處, 通常のカオリナイトのそれに比較して殆ど差異が認められなかつた事を報告してゐる。A. F. Hallimond は, この原因を粉末粒子の粒度の相違, 化學成分の變化等に歸し, 須藤俊男博士はこの外に, 更に格子の

不整を擧げてゐる。然し乍ら, 之等の事柄については, まだ實驗的には明らかにせられてゐない。

筆者等は, 岡山縣奥津産及び岐阜縣落合産のハロイサイトの化學的, X線的研究により, この原因の1つとして, 格子内で行はれるイオンの交換を擧げる事が出来る事, 並びにこのやうな交換が行はれた後も, 格子の對稱性はそのまま保持せられてゐる事を認めた。よつて, 以下にその概要を報告する。

II 實 験

岡山縣奥津産の粘土に就き, 不純物を取除いて遠心分離器にかけ, その上部に沈積した試料約 1gr. をとつて化學分析に供した。最初 48°C の恒温槽中に 1 晝夜放置し, 次いで通常の方法で化學分析を試みた。その結果は第 1 表の通りである。

第 1 表

成 分	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O (48°C 以上)	計
重 量 百分率	45.36	38.01	0.16	0.02	0.29	0.05	4.13	0.08	12.24	100.34

分析結果に基づいて, SiO₂, Al₂O₃, H₂O の分子比を求めると,

$$\begin{aligned} \text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{H}_2\text{O} \\ = 2.03 : 1.00 : 1.83 \end{aligned}$$

となり, 大體, 2SiO₂·Al₂O₃·2H₂O なる化學組成を有する事が判る。従つて, この試料はカオリン族礦物に屬す

るものである事が考えられる。然し, H₂O の含量が稍低く, 又 Na₂O は不純物としては著しく高い値を示してゐる。この試料について, 銅の對陰極を用ひ, 50 kV, 3mA の下で 12 時間露出して X 線粉末寫眞を撮つた。その結果は, 第 2 表並びに第 1 圖 A の通りである。

第 2 表

sin θ	0.1754	0.2173	0.2999	0.3258	0.3559	0.4569	0.5116	0.5917	0.6109
d (Å)	4.40	3.55	2.57	2.36	2.16	1.68 (broad)	1.50	1.30	1.25
I	9	1	7	7	3	5	8	2	2

シーラー管球, Cu-Kα (λ: 1.539Å), 50 kV. 3mA. 12h. R: 31.19mm.

此の結果は、G. Nagelschmidt, C. S. Ross 及び P. F. Kerr 其の他の研究者によつて報告せられたハロイサイトの粉末寫眞と一致する。従つて、化學分析並びに粉末寫眞の結果から見て、この試料はハロイサイトであると考えられる。然し乍ら、粉末寫眞の個々の廻折環の強度は今まで報告せられたものと比較して可なり相違する事が認められた。

次に、岐阜縣落合産の粘土につき、その不純物を取除いた試料約 1gr. をとり、48°C の恒温槽中に 1 晝夜放置したものについて、通常の方法によつて行はれた分析結果は第 3 表の通りである（京都工藝繊維大學、淺山助教の分析による）。

第 3 表

成 分	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O (48°C 以上)	計
重 量 百分率	50.00	34.14	1.24	0.20	0.65	0.21	0.21	0.27	13.38	100.30

分析結果に基づいて、SiO₂, Al₂O₃, H₂O の分子比を求めると、

$$\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{H}_2\text{O} \\ = 2.48 : 1.00 : 2.22$$

となり、大體、2SiO₂·Al₂O₃·2H₂O なる化學組成を有する事が判る。従つて、この試料も亦カオリン族礦物に屬するものである事が考えられる。SiO₂ の含量が稍高過

第 4 表

sin θ	0.1035	0.1754	0.2138	0.2984	0.3243	0.3544	0.4555	0.5116	0.5917	0.6135
d (Å)	7.44	4.40	3.60	2.58	2.97	2.17	1.69 (broad)	1.50	1.30	1.25
I	5	10	6	7	8	3	5	7	2	2

シーラー管球, Cu-Kα (λ: 1.539Å), 50kV, 3mA, 12h, R: 31.19mm.

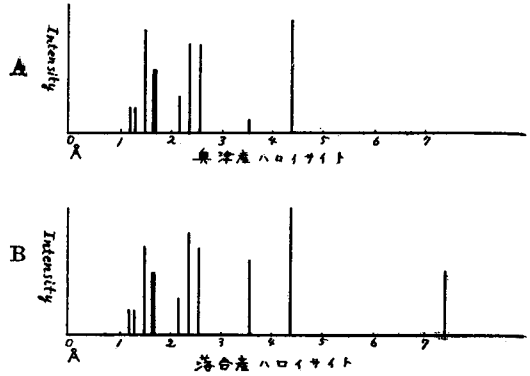
従つて、この試料も亦ハロイサイトであると考えられる。

偕て、不純物が比較的少いと考えられる落合産のハロイサイトの粉末寫眞と、Na₂O として 4.13% にも達する多量の不純物を含む奥津産のハロイサイトのそれとを比較して見ると、廻折環の強度が著しく相違する事が判る。即ち、主な相違点を挙げると、奥津産のハロイサイトでは、

- 7.44 Å の廻折環は殆ど認められない事。
- 4.40 Å の廻折環は稍強度を減ずる事。
- 3.55 Å の廻折環は著しく強度を減ずる事。
- 1.50 Å の廻折環は稍強度を増す事。

等である。

第 1 圖



ざるが、粘土礦物中には屢々石英の膠質物を混じてゐるから、このためであらうと考えられる。尙、この試料は遠心分離器にかけられなかつた事を考慮するならば、比較的純物の少いものであるやうに考えられる。この試料についても、銅の對陰極を用ひ、50kV, 3mA の下で 12 時間露出して X 線粉末寫眞を撮つた。その結果は、第 4 表並びに第 1 圖 B の通りである。

III 積み重ねの不整 (Stacking disorder) の立場から見た考察

ハロイサイトの結晶構造は、M. Mehmel (1935)* によつて明らかにせられた。彼によると、その空間群は

* M. Mehmel によつて提出せられた結晶構造に對し S. B. Hendricks (1938) は反對意見を述べてゐるが、この意見は必ずしも妥當とは考へられない。

C_2^0 , $Z=2$, $a_0=5.15\text{\AA}$, $b_0=8.9\text{\AA}$, $c_0=7.57\text{\AA}$, $\beta\sim 100^\circ$ であつて, c 軸の方向に $[\text{Si}_2\text{O}_5]^{2-}$ と $[\text{Al}_2(\text{OH})_4]^{2+}$ とが互層をなしてゐる。この恒數を用ひると, 奥津産のハロイサイトに於ける粉末寫眞の廻折環の強度の著しい相違を示すものの面指數は,

- 7.44 \AA (001)
- 4.40 \AA (020)
- 3.55 \AA (111)
- 1.50 \AA (060), (330), (233)

となる。

上に述べた如く, M. Mehmel によると, ハロイサイトは c 軸の方向に層狀構造を呈してゐる。今之等の各層が a, b 軸面内で任意の並進を行つても, 或は之等の各層に垂直な軸の周りに任意の廻轉を行つても, 乃至はこの両者が同時に行はれても, 粉末寫眞では (001) 型, 並びに (hk) 型の反射のみが現はれ, (hkl) 型の反射は生じない。この事は B. E. Warren (1941) 等が理論的に證明してゐる。若し, 奥津産のハロイサイトの粉末寫眞に於ける廻折環の強度の異常性が, このやうな積み重ねの不整に基因するものとすれば, (001) 型の廻折環は必ず現はれ, (hkl) 型の廻折環は必ず消滅しなければならぬ。然るに, 實驗によると (001) の廻折環は消滅して居り, 又 (111), (233) 等の廻折環は現はれて居る。従つて, この異常性は積み重ねの不整によつては説明出來ない事が判る。

IV イオン交換の立場から見た考察

W. P. Kelley, W. H. Dore 及び S. M. Brown (1931) はベントナイトの化學的, X線的研究の結果, ベントナイトに於けるカチオンの捕獲は表面に於ける吸着による外, 格子内に於けるイオンとの交換にも基づく事を提唱し, 交換に與るイオンの 1 種として H イオンを擧げてゐる。U. Hofmann, K. Endell 及び D. Wilm. (1933) はモンモリロナイトが不純物として含む Ca, Mg 等のカチオンは, CaO 及び MgO の含量として, その約 2% のみが吸着による事を認め, 殘餘の大部分は格子内に於ける Al イオンとの交換によるものと考へてゐる。C. E. Marshall (1935) は吸着によるカチオンの捕獲は, カオリン族礦物では, 100gr. につき 10 ミリ當量以下で

ある事を指摘してゐる。J. E. Giesecking (1939) も亦モンモリロナイトに於ける化學的, X線的研究の結果から, イオンの交換は格子内で行はれる事を認め, 交換に與るイオンの 1 種として, H イオンを擧げてゐる。C. E. Edelmam 及び J. Ch. L. Favejee (1940) は理想的なモンモリロナイトに於いても, 依然, 交換能を有する事から, 粘土礦物の交換能を, 格子内の H イオンの存在にのみ歸してゐる。

奥津産のハロイサイトは, H_2O の含量稍低く, Na_2O は不純物としては著しく高い値を示してゐる。従つて, Na イオンの存在は吸着のみによつたものとは考えられない。その大部分は格子内の H イオンと交換したものと考へられる。さて, SiO_2 , Al_2O_3 及び H_2O と Na_2O の含量との分子比を求めると,

$$\begin{aligned} \text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : (\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}) \\ = 2.03 : 1.00 : 2.01 \end{aligned}$$

となり, 丁度, 2:1:2 の比になる。又 H_2O と Na_2O との分子比を求めると,

$$\begin{aligned} \text{H}_2\text{O} : \text{Na}_2\text{O} \\ = 1.83 : 0.18 \end{aligned}$$

となる。従つて, H イオンの約 10% が Na イオンと交換してゐるものと考えられる。M. Mehmel の結晶構造によると, 各單位格子は 8 個の H イオンを有してゐるから, 上の値は各單位格子中の 8 個の H イオンの中, どれか 1 個が Na イオンと交換してゐる状態に略々近い。

粉末寫眞に於いては, 面の反射強度は

$$I_{(hkl)} \propto N F^2 \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin 2\theta} \lambda^3$$

で表はされるから, 格子内のあるイオンが別のイオンで交換せられた場合, 同一面の反射強度の影響は單に構造因子 F^2 の値を比較する事によつて求められる。

今格子内の各イオンの座標値を M. Mehmel が與へたやうにとり, (001) の構造因子を求めると,

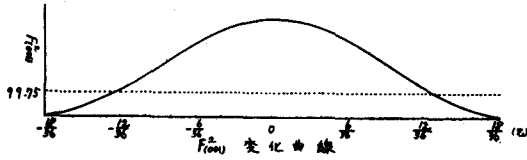
$$F^2_{(001)} = 99.75$$

を得る。又 H イオンのどれか 1 個と交換によつて 1 個の Na イオンが格子内には入つたとすると, この 1 個の Na イオンの位置による $F^2_{(001)}$ の變化は第 5 表, 第 2 圖の通りである。

第 5 表

z	$-\frac{18}{36}$	$-\frac{16}{36}$	$-\frac{14}{36}$	$-\frac{12}{36}$	$-\frac{10}{36}$	$-\frac{8}{36}$	$-\frac{6}{36}$	$-\frac{4}{36}$	$-\frac{2}{36}$	0	$\frac{2}{36}$	$\frac{4}{36}$	$\frac{6}{36}$	$\frac{8}{36}$	$\frac{10}{36}$	$\frac{12}{36}$	$\frac{14}{36}$	$\frac{16}{36}$
$F^2_{(001)}$	1	7	38	77	151	220	287	343	382	399	392	362	312	249	180	113	57	18

第 2 圖



此の結果から、Na イオン1個が $z = \frac{1}{2}$ に位置すると(001)の反射は殆ど現はれない事が判る。

次に、(111)の構造因子を求めると、

$$F^2_{(111)} = 1265.48$$

を得る。1個のNaイオンを $z = \frac{1}{2}$ に固定して置いて、 x, y 面上の位置による $F^2_{(111)}$ の變化をしらべると、第6表、第3圖及び第4圖を得る。

第 6 表

x	$-\frac{6}{12}$	$-\frac{4}{12}$	$-\frac{2}{12}$	0	$\frac{2}{12}$	$\frac{4}{12}$
y	$-\frac{6}{12}$	$-\frac{6}{12}$	$-\frac{6}{12}$	$-\frac{6}{12}$	$-\frac{6}{12}$	$-\frac{6}{12}$
$F^2_{(111)}$	656	1060	1769	2075	1671	962

x	$-\frac{6}{12}$	$-\frac{4}{12}$	$-\frac{2}{12}$	0	$\frac{2}{12}$	$\frac{4}{12}$
y	$-\frac{4}{12}$	$-\frac{4}{12}$	$-\frac{4}{12}$	$-\frac{4}{12}$	$-\frac{4}{12}$	$-\frac{4}{12}$
$F^2_{(111)}$	1060	1769	2075	1671	962	656

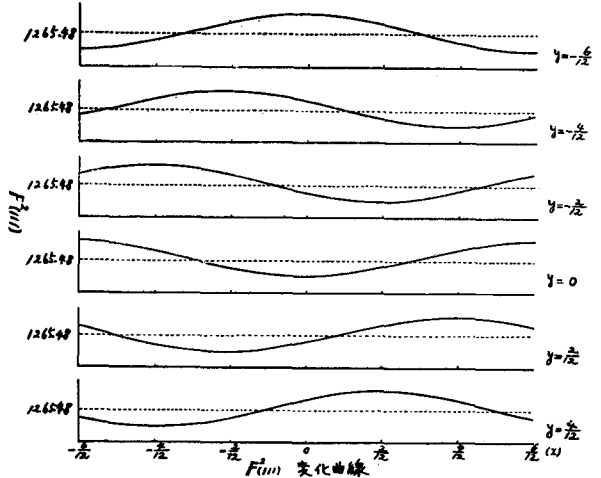
x	$-\frac{6}{12}$	$-\frac{4}{12}$	$-\frac{2}{12}$	0	$\frac{2}{12}$	$\frac{4}{12}$
y	$-\frac{2}{12}$	$-\frac{2}{12}$	$-\frac{2}{12}$	$-\frac{2}{12}$	$-\frac{2}{12}$	$-\frac{2}{12}$
$F^2_{(111)}$	1769	2075	1671	962	656	1060

x	$-\frac{6}{12}$	$-\frac{4}{12}$	$-\frac{2}{12}$	0	$\frac{2}{12}$	$\frac{4}{12}$
y	0	0	0	0	0	0
$F^2_{(111)}$	2075	1671	962	656	1060	1769

x	$-\frac{6}{12}$	$-\frac{4}{12}$	$-\frac{2}{12}$	0	$\frac{2}{12}$	$\frac{4}{12}$
y	$\frac{2}{12}$	$\frac{2}{12}$	$\frac{2}{12}$	$\frac{2}{12}$	$\frac{2}{12}$	$\frac{2}{12}$
$F^2_{(111)}$	1671	962	656	1060	1769	2075

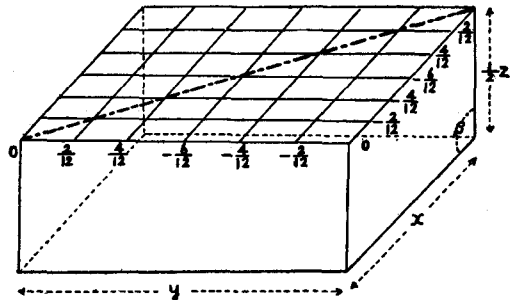
x	$-\frac{6}{12}$	$-\frac{4}{12}$	$-\frac{2}{12}$	0	$\frac{2}{12}$	$\frac{4}{12}$
y	$\frac{4}{12}$	$\frac{4}{12}$	$\frac{4}{12}$	$\frac{4}{12}$	$\frac{4}{12}$	$\frac{4}{12}$
$F^2_{(111)}$	965	656	1060	1769	2075	1671

第 3 圖



この結果から1個のNaイオンが $z = \frac{1}{2}$ に於いて、 $[[110]]$ 線上に位置すると(111)の反射強度が著しく減ずる事が判る。

第 4 圖



次に、(020)の構造因子を求めると、

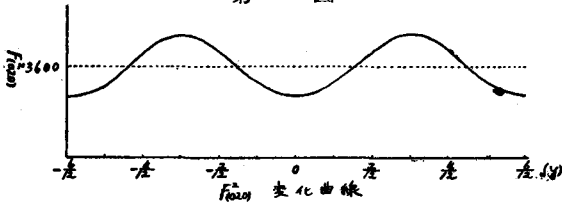
$$F^2_{(020)} = 3600.00$$

を得る。1個のNaイオンの位置による $F^2_{(020)}$ の變化は第7表、第5圖の通りである。

第 7 表

y	$-\frac{6}{12}$	$-\frac{5}{12}$	$-\frac{4}{12}$	$-\frac{3}{12}$	$-\frac{2}{12}$	$-\frac{1}{12}$	0	$\frac{1}{12}$	$\frac{2}{12}$	$\frac{3}{12}$	$\frac{4}{12}$	$\frac{5}{12}$
$F^2_{(020)}$	2500	3025	4300	4900	4900	3025	2500	3025	4300	4900	4300	3025

第 5 圖



この結果から、1個のNaイオンが $y=0$ 、 $y=\frac{1}{2}$ に位置すると、(020)の反射強度は多少減ずる事が判る。

以上により、1個のNaイオンが $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ 又は $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ に位置する時は、

1. (001)の反射は殆ど現はれない。
2. (020)の反射強度は稍減ずる。
3. (111)の反射強度は著しく減ずる。

事が判る。

$(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ と $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ はM. Mehmelの構造によると、同價點である。單位格子を $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ ずらせば、 $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ は $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ になる。

次に1個のNaイオンが、 $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ に位置した場合、(060), (330), (233)の構造因子の變化を第8表に掲げる。

第 8 表

(hkl)	F^2	$F^2_{Na(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})}$
(060)	32400	36100
(330)	1822	1114
(233)	528	816

この結果から見ると、 1.50\AA の廻折環の強度は増加する傾向が現はれなければならない。そして、この事は實驗事實とよく符合してゐる。

以上により、奥津産ハロイサイトの粉末寫眞に現はれる廻折環の強度の異常性は、格子内の1個のHイオンが1個のNaイオンと交換し、之が $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ に位置したと考えると、矛盾なく説明がつく事が判る。

V 結 語

我々は、岡山縣奥津産のハロイサイトに現はれる廻折環の強度の異常性は、格子内の1個のHイオンが1個のNaイオンと交換し、これが $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ に位置してゐる事に基因すると考える。この位置は對稱面上にある。即ち交換後に於いても格子の對稱性は保持せられてゐる。我々は、イオンの交換は對稱性保持の制約の下に行はれるのではないかと考えてゐる。

附 記

最近入手したThe American Mineralogistの第35卷には、T. F. Bates, F. A. Hildebrand及びA. Swinefordのエンデライト及びハロイサイトに關する研究が掲載せられてゐる。彼等は電子顯微鏡による觀察から、ハロイサイトが結晶學的なある特定の方向に成長する習癖がある事を認め、積み重ねの不整が行はれてゐたならば、このやうな現象は生じないであらうと述べ、又光學的研究によつて干涉色を觀察して複屈折の値を測定し、積み重ねの不整が行はれてゐたならば補償せられて干涉色は現はれず、複屈折の値も測定出來ない筈であると述べてゐる事は、この研究結果と考へ合はせて誠に面白い。

この研究に當り、奥津産の試料を惠與せられた京都大學理學部地質學礦物學教室の松下教授、並びに落合産の試料を惠與せられ、且つ未發表の化學分析値を利用する事を許可せられた京都市工藝纖維大學黨業科の淺山助教授に對し深甚なる感謝の意を表し、尙又この研究の費用の一部は昭和24年度文部省科學研究費で賄はれた事を附記して併せて感謝の意を表する次第である。

(1950, 10, 1)。

主なる参考文献

1. Löwenstein, E.; Über Hydrate, deren Dampfspannung sich kontinuierlich mit der Zusammensetzung ändert. Zeit. anorg. Chem. 63 (1909), 69-139.
2. Ross, C. S. and Shannon, E. V.; The chemical composition and optical properties of beidellite. J. Washington. Acad. Sci. 151 (1925), 467-468.
3. Larsen, E. S. and Steiger, G.; Dehydration and optical studies of alunogen, nontronite and griffithite. Amer. J. Sci. 15 (1928), 1-19.
4. Erdmannsdörffer, O. H.; Halloysit von Elbingerde. Chem. d. Erde. 5(1930), 96-98.
5. Ross, C. S. and Kerr, P. F.; The Kaolin minerals. U. S. Geol. Surv. Prof. Pap. 165E (1930). 151-176.
6. Hendricks, S. B. and Fry, W. H.; The results of X-ray and microscopical examination of soil colloids. Soil Sci. 29 (1930), 457-476.

7. Kerr, P. F.; Bentonite from Ventura, California. *Econ. Geol.* 26 (1931), 153-168.
8. Kelley, W. P., Dore, W. H., Brown, S. M.; The nature of the base-exchange material of bentonite, soils and zeolites, as revealed by chemical investigation and X-ray analysis. *Soil Sci.* 31 (1931), 25-45.
9. Schwarz, R. and Trageser, G.; Zur Kenntnis des Kaolins. *Chem. d. Erde.* 7 (1932), 566-585.
10. Gruner, J. W.; The crystal structure of kaolinite. *Zeit. Kristallogr.* 83. (1932), 75-88.
11. Gruner, J. W.; The crystal structure of dickite. *Zeit. Kristallogr.* 83(1932), 394-404.
12. Hofmann, U., Endell, K. und Wilm, D.; Kristallstruktur und Quellung von Montmorillonit. *Zeit. Kristallogr.* 86 (1933), 340-348.
13. Nagelschmidt, G.; Röntgenographische Untersuchungen an Tonen. *Zeit. Kristallogr.* 87 (1934), 120-145.
14. Marshall, C. E.; Mineralogical methods for the study of silts and clays. *Zeit. Kristallogr.* 90(1935), 8-34.
15. Mehmel, M.; Über die Struktur von Halloysit und Metahalloysit. *Zeit. Kristallogr.* 90 (1935), 35-43.
16. Marshall, C. E.; Layer lattices and the base-exchange clays. *Zeit. Kristallogr.* 91 (1935), 433-449.
17. Holzner, J.; Vorläufiges über den chemischen Aufbau der Tonminerale und entsprechender Silikate dreiwertiger und zweiwertiger Metalle. *Chem. d. Erde.* 9 (1935), 464-485.
18. Kelley, W. P. and Jenny, H.; The relation of crystal structure to base-exchange and its bearing on base-exchange in soils. *Soil Sci.* 41(1931), 367-382.
19. Correns, C. W. und Mehmel, M.; Über den optischen und röntgenographischen Nachweis von Kaolinit, Halloysit und Montmorillonit. *Zeit. Kristallogr.* 94 (1936), 337-348.
20. Edelman, C. H.; Relations between the crystal structure of minerals and their base-exchange capacity. *Trans. Third. Int. Congr. Soil. Sci.* Vol. III (1936), 97-99.
21. Marshall, C. E.; The colloidal properties of the clays as related to their crystal structure. *J. phys. Chem.* 41 (1937), 935-942.
22. Clark, G. L., Riecken, F. F. and Reynolds, D. H.; X-ray diffraction studies of two-micron fractions of some genetic soil profiles. *Zeit. Kristallogr.* 96 (1937), 273-286,
23. Hendricks, S. B.; On the crystal structure of the clay minerals: dickite, halloysite and hydrated halloysite. *Amer. Min.* 23 (1938), 295-301.
24. Hendricks, S. B. and Jefferson, M. E.; Structure of kaolin and talc-pyrophyllite hydrates and their bearing on water sorption of the clays. *Amer. Min.* 23 (1938), 863-875.
25. Favejee, J. Ch. L.; Zur Methodik der röntgenographischen Bodenforschung. *Zeit. Kristallogr.* 100 (1939), 425-436,
26. Giesecking, J. E.; The mechanism of cation exchange in the montmorillonite-beidellite nontronite type of clay minerals. *Soil Sci.* 47 (1939), 1-14.
27. Edelman, C. H., Favejee, J. Ch. L.; On the crystal structure of montmorillonite and halloysite. *Zeit. Kristallogr.* 102 (1940), 417-431.
28. Warren, B. E.; X-ray diffraction in random layer lattices. *Phys. review.* 59(1941), 693-698.
29. McConnell, D.; The crystal chemistry of montmorillonite. *Amer. Min.* 35 (1950), 166-172.
30. Bates, T. F., Hildebrand, F. A. and Swineford, A.; Morphology and structure of endellite and halloysite. *Amer. Min.* 35 (1950), 463-484.
31. 須藤俊男. 粘土礦物の礦物學的性質 (1). 窯業協會雜誌. 54 (1946), 67-73.
32. 須藤俊男. 粘土礦物の礦物學的性質 (2). 窯業協會雜誌. 55 (1947), 46-52.
33. 須藤俊男. 粘土礦物の礦物學的性質 (3). 窯業協會雜誌. 55 (1947), 73-78.
34. 須藤俊男, 漢秀雄. 粘土礦物の礦物學的性質 (4). 窯業協會雜誌. 56 (1948), 48-50.
35. 須藤俊男. ハロイサイトの研究の歴史. 窯業協會雜誌. 57 (1949), 89-91.
36. 須藤俊男, 河島千尋, 田崎秀夫. 山形縣藏王鑛山産カオリン礦物. 窯業協會雜誌. 58 (1950), 6-8

ので無くてはならない。之には割合に無關心な人が多いが大切な事の一つである。

鏡玉は對稱型の最良質のアナスタグマツト又はアボクロマツトが良い。ダゴール (Dagor F 6.8) が最適でコリニヤール (Kollinear F 6.3) ダブルプロター (Double-Protar) ズンマー (Summer F 4.5) が之に次ぐ、理論的に云へばレンズの収差矯正は前者よりも後三者の方が優れておる物も有るが何んと云つても眞實感を現はす事に於てはダゴールに比すべきものは無い。

撮影する畫像の大きさは一對一が最も良い。それは對稱型レンズでは最も嚴密精確に撮影出来る比率であるからであり、その理由は正弦條件を満足させるからである。鏡玉の焦點距離は 210 m.m. のものが良い、但角度の廣い事焦點深度の深い事を望む時には 180 m.m. のものも必要である。

標本撮影にはシャッターの必要は無い。レンズキャップが有れば澤山である。(但下向撮影を行ふ場合には頑丈な雲臺とシャッターが必要である。)

化石寫眞撮影は人工光線照明が必要である。その爲に用ふる照明燈は (a) (i) と共用すれば良いが専用の物が有れば更に良い。専用のものには 2 燈照明、4 燈照明、特殊なものには 12 燈照明等が有る。その内 4 燈照明が最も使用に便である。

(C) 測定機械 (Measuring tools)

化石整形に測定する必要はしばしば起る、最も簡単な場合でもデバイダー位は必要で有る。

(a) デバイダー (加減付)

製圖器の中に入つておるものを使用すれば良い。描画、寫眞、記載等を整形と共に行ふに必要である。

(b) 比例コンパス

これも (a) と同様の意味で必要である。

(c) ノギス

少し精密に測定するに必要である。(精度 $1/20$ m.m.)

(d) キャリパー

最も精密に測定するに必要なものであり、精度は $1/30$ m.m. ($1/100$ 吋) である。

(e) マルチン人體測定機

これ 1 セットあれば化石の測定は殆んど全部行へる。大は哺乳類より小は貝類に至るまで行ひ得る。但微小化石には (B) (6) (iii) 中のツァイスのメシルーベ、(B) (6) (ii) の双眼顯微鏡等が必要である。

(D) X線装置 (Röntgen rays outfit)

化石整形術には是非必要なものである。然し専用設備して居る所は恐らく本邦には無いと思はれる。獨乙では整形前に X線寫眞撮影を行いその寫眞と實物を對照しつつ整形を進めて行く例が有るが、かゝる方法を採用すると整形は誤られずに確に行はれるのである。米國あたりでは最近にはより以上にこの種の方法は發達して居る事と想像される。

大型動物の整形用には醫用 (人體用) 以上の大型装置が必要であり、その使用電壓も 400 K.V. を越えると云はれて居るが詳細は不明である。

本邦でもせめて齒科用 X線装置位の小規模のものでも良いから持ちたいと思ふ。微小化石や中小形化石の整形や内部組織の研究には大に有効であると思はれる。

往年吉田博士の考案された顯微鏡的 X線寫眞撮影装置などは本當に欲しい物である。微小化石や貝化石の整形や研究には無くてはならぬ物と思はれる。

化石整形用 X線装置は如何にしても考案し完成されなくてはならない。この装置の完成は古生物學に貢獻する處が多大であると信ずる。

English Abstracts.

Studies on the Clay Minerals (I) Ion-exchange in Halloysite (Metahallosite) and its Persistence of Symmetry.

By Jitsutarō TAKUBO, TATEO UEDA.

Abstract.

Okutsu clay, treated in the centrifuge, is analysed chemically. Results obtained are shown in Tab. 1. The molecular ratio of $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{H}_2\text{O}$ is nearly 2 : 1 : 2. However, the content of H_2O is more or

less small and that of Na_2O is considerably large for impurity. Debye-Scherrer rings of this clay, illustrated in Tab. 2 and Fig. 1 (A) diagrammatically, are coincide with those of halloysite (metahalloysite, those that follow are the same) previously reported by others. From these facts, the authors identified this clay as halloysite. As to the intensities of these rings, however, considerable differences are recognizable compared with those reported by others. Ochiai clay is also analysed chemically. The results obtained are shown in Tab. 3.

Molecular ratio of $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{H}_2\text{O}$ is nearly 2 : 1 : 2. Debye-Scherrer rings of this clay, illustrated in Tab. 4 and Fig. 1 (B) diagrammatically, are fairly coincide with those of halloysite. From these facts, this clay is identified as halloysite as well as Okutsu clay. However, the content of silica is somewhat elevated, which attributed by the authors to the content of colloidal silica, frequently mixed with clay minerals.

The authors adopted the intensities of diffraction rings of Ochiai halloysite as standard; for, it is passably ideal in chemical constitution, if we take into consideration that the chemical analysis of this clay has been taken place on the sample not treated in the centrifuge. Comparing the diffraction rings of Okutsu halloysite with those of Ochiai halloysite, these facts as follows are recognizable:

1. diffraction ring of 7.44\AA does not appear.
2. intensity of diffraction ring of 4.40\AA is somewhat decreased.
3. intensity of diffraction ring of 3.55\AA is considerably decreased.
4. intensity of diffraction ring of 1.50\AA is more or less increased.

according to the crystal structure proposed by M. Mehmel, halloysite structure belongs to one of layer lattices, and indices of the faces which shown such abnormalities in intensities of diffraction rings of Okutsu halloysite are as follows.

7.44\AA	(001)
4.40\AA	(020)
3.55\AA	(111)
1.50\AA	(060), (330), (233)

If these abnormalities were caused by stacking disorder such as translated parallel to the layer or rotated about the normal, there would be reflections of type (001), two dimensional lattice reflections of type ($h k$) and no general reflections ($h k l$) as has been demonstrated by B. E. Warren theoretically. In our case, reflection of (001) does not appear and those of (111) and (233) are appear. These facts will not be explained by stacking disorder. We must consider this abnormalities from

the other point of view. Taking a view of high percentage of the content of Na_2O in Okutsu halloysite, if we calculate the molecular ratio of $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : (\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O})$, it is perfectly 2 : 1 : 2. Unit cell of halloysite which proposed by M. Mehmel contains 8 H-ions. Molecular ratio of $\text{H}_2\text{O} : \text{Na}_2\text{O}$ is nearly 10 : 1. This value is approximately equal to the case that any one H-ion is exchanged by one Na-ion in each unit cell.

One Na-ion is travelled in the direction of z-axis and structure factor of (001) is calculated, the results are illustrated in Tab. 5 and Fig. 2 diagrammatically. Then, the reflection of (001) does not appear when the Na-ion is situated at $z = \frac{1}{2}$. The Na-ion is also travelled on the plane $x y$ at $z = \frac{1}{2}$. Variation of the structure factor of (111) is illustrated in Tab. 6 and Fig. 3 diagrammatically. Then, the intensity of the reflection of (111) is considerably decreased when the Na-ion is situated on the line of (110) at $z = \frac{1}{2}$. Next, the Na-ion is travelled in the direction of y-axis. Variation of the structure factor of (020) is illustrated in Tab. 7 and Fig. 5 diagrammatically. Then, the intensity of the reflection of (020) is somewhat decreased when the Na-ion is situated at $y=0$ or $y = \frac{1}{2}$. [dotted lines in Fig. 2, 3 and 5 are denoted original structure factors of (001), (111) and (020) respectively.] From these trial, it is comprehensible that if one Na-ion is situated at $(10\frac{1}{2})$ or $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$, the reflection of (001) does not appear, the intensity of the reflection of (111) is considerably decreased and that of (020) is somewhat decreased. [$(10\frac{1}{2})$ and $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$ are equivalent points, the one can be transferred to the other by the translation of $(\frac{1}{2}\frac{1}{2})$.] Structure factors of (060), (330), (233) together with those when the Na-ion is situated at $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$ are shown in Tab. 8. From this table, it will be recognizable that the intensity of diffraction ring of 1.50\AA will have to increase, which satisfactory coincide with the experimental fact.

Now, it is evident that the abnormalities of the intensities of diffraction rings in Okutsu halloysite is due to ion-exchange such as one H-ion is exchanged by one Na-ion, situated at $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$.

The position ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$) of the Na-ion is on the reflection plane, the symmetry of halloysite is persisted as it is after such ion-exchange has been taken place.

An example of the granitization of the ultrabasic rock in Ryoké-Zone, Japan

By Hajime YOSHIZAWA

An ultrabasic mass is intruded, being separated into several irregular blocks with a diameter of a few meters by a porphyritic biotite granodiorite, the contact part of which is represented by a tonalitic facies.

The ultrabasic rock is a cortlandite with a vein-formed hornblende gabbro, and mainly consists of olivine, hypersthene, brown hornblende, and bytownite as primary minerals, and colourless hornblende-brownish green hornblende, biotite, pleonaste, clinochlor, talc, and calcite as the products of granitization.

Around each irregular block of the ultrabasic rock, there exists a fine-grained metasomatized marginal zone composed of colourless hornblende, light brownish green hornblende-actinolite, biotite, quartz, andesine, sericite, clinochlor, and talc; from the relative proportion in amount of the mineral assemblages, the innermost part of the marginal zone is characterized by andesine and colourless hornblende, while the middle part by actinolite, and the outer part by biotite.

Through the ultrabasic core and the marginal zone, the evolutional change of the amphibole does not keep pace with that of the biotite; in the former the brown and the colourless hornblendes change into the green one with the index of refraction being lowered in the direction from the core to the margin, while in the latter the change in composition is not evident.

Judging from the mineral facies, this granitization seems to pass the course from the Amphibolite-Facies to the Green-rock Facies, and to resemble in many respects to that of the serpentines from Sierra Nevada and Shetland Islands, though

the former being of rather higher grade than that of the latter.

Extinct Halo "Type A" found in the Biotite in the Contact Zone of Tanakami-yama, Shiga Prefecture, Japan.

By Ichikazu HAYASE

The pleochroic halo has been classified by G. H. Henderson into two groups, namely active halo group and extinct one. In the contact zone of Tanakami-yama, the extinct halo "type A" is found in abundance especially in the hornfels and its allied rocks in the immediate neighbourhood of granite, while it is not so common in the granite itself. The granite rich in extinct halo "type A" is considered to be of metamorphic origin. Therefore in the case of the radioactive age determination of rocks by means of helium method or lead method, it is essential to ascertain the presence or absence of the extinct halo.

On the Cenozoic Formations of Nishi-kubiki District, Niigata Prefecture.

By N. FUJIMOT, K. FUJITA, I. KOMATANI, A. MORISHITA, K. SAWAI, M. SUMITA

In summer 1949, the authors surveyed Nishi-kubiki district, Niigata Prefecture that is the interval of Toyama and Niigata sedimentary basins. They described the stratigraphy, the geological structure, and the correlation of that district. Again, they tried to discuss on some problems which should be resolved in future, specially about volcanostratigraphy, Nanbayama formation that had never been discovered, geological structure, and the new viewpoint in relation to the strata.

Crude Oil and Radioactivity.

By Zin'itirô HATUDA

A summary of radioactive studies on crude oil, natural gas and brine water by many investiga-